

# 证 明

REC'D 26 NOV 2003

WIPO PCT

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 11 01

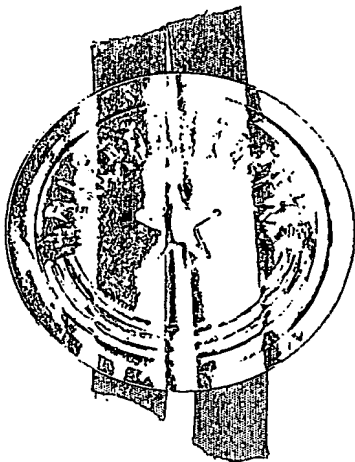
申 请 号： 02 1 44519.2

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种超高强度纳米晶体铜材料及制备方法

申 请 人： 中国科学院金属研究所

发明人或设计人： 卢磊； 斯晓； 申勇峰； 卢柯



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王 景 川

2003 年 11 月 10 日

BEST AVAILABLE COPY

# 权 利 要 求 书

1. 一种超高强度纳米晶体铜材料，其特征在于：其微观结构由近于等轴的亚微米晶粒组成，在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构，取向相同的孪晶片层之间相互平行，孪晶片层的厚度从几个纳米到 80 nm，其长度为 100~500 nm；具有如下性质：密度为  $8.93 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ ，纯度为  $99.997 \pm 0.02 \text{ at\%}$ ，在室温条件下拉伸速率为  $6 \times 10^{-3} \text{ /s}$ ，其屈服强度可达  $700 \pm 10 \text{ MPa}$ ，延伸率为  $1.8 \pm 0.5\%$ 。

2. 按照权利要求 1 所述超高强度纳米晶体铜材料，其特征在于具有如下性质：密度为  $8.93 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ ，纯度为  $99.997 \pm 0.02 \text{ at\%}$ ，在室温条件下拉伸速率为  $6 \times 10^{-3} \text{ /s}$ ，其屈服强度可达  $700 \pm 10 \text{ MPa}$ ，延伸率为  $1.8 \pm 0.5\%$ 。

3. 按照权利要求 1 所述超高强度纳米晶体铜材料，其特征在于：所述亚微米晶粒尺寸为 300~5000 nm。

4. 一种按照权利要求 1 所述超高强度纳米晶体铜材料的制备方法，其特征在于：利用电解沉积制备技术，电解液选用电子纯级高纯铜  $\text{CuSO}_4$  溶液，加配高纯度离子交换水或高纯度级蒸馏水，PH 值为 0.5~1.5，阳极选用 99.99% 的纯铜板，阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板或低碳钢板；

电解工艺参数：脉冲电流密度为  $40 \sim 100 \text{ A/cm}^2$ ，采用脉冲方式电镀；导通时间 ( $t_{\text{on}}$ ) 为 0.01~0.05s，关闭时间 ( $t_{\text{off}}$ ) 为 1~3s，阴极阳极极距为 50~150mm，阳极阴极面积比为 30~50: 1，电解液温度为 15~30℃；电解液采用电磁搅拌方式；

添加剂：0.02 ~0.2ml/l 5~25%浓度的明胶水溶液，0.2~1.0 ml/l 5~25%浓度的高纯 NaCl 水溶液。

# 说明书

## 一种超高强度纳米晶体铜材料及制备方法

### 技术领域

本发明涉及纳米晶体金属材料，具体地说是一种超高强度纳米晶体铜材料及制备方法。

### 背景技术

铜及其合金是人类应用最早和最广的一种有色金属。我国是应用铜合金最早的国家之一，远在 3700 多年前的殷周时代就开始使用青铜制造钟鼎和武器，直到现在，铜及其合金仍是应用最广的金属材料。铜及其合金的主要特点是导电，导热性好，在大气，海水和许多介质中抗腐蚀性好，并有很好的塑性和耐磨性，适用于各种塑性加工和铸造方法生产的各种产品，是电力，电工，热工，化工，仪表，造船和机械制造等工业部门不可缺少的金属材料。

对于纯铜，它具有很高的变形能力，强度较低。因此，为了改善铜材料的性能，往往需要添加一些危害较小的合金元素（如 Al，Fe，Ni，Sn，Cd，Zn，Ag，Sb 等）以提高其强度和硬度。但是，这些合金元素的加入往往会使铜的导电性大幅度下降；另外，少量 Fe 和 Ni 对 Cu 的磁性有影响，对制造罗盘和航空仪器不利；Cd，Zn，Sn，Pb 等在高温高真空中易挥发，制造电子管零件时受到限制。

在当今的现代科学领域中，机械设备，工具器械和仪器仪表装置都在向高速度、高效率、高灵敏度、低能耗、微型化方向发展，因而无论是从精度、可靠性还是高综合性能方面都对铜材料提出了更高的综合要求。例如，在迅速发展的计算机行业，汽车工业领域、无线通讯业（如手提电话的插塞连接器及锂电池阳极等）、印刷业（如多层印制电路板和高密度印制电路板的制做等）等等高技术产品中，对新型高性能铜材料的需求也越来越高，往往在要求铜材料具有非常高的强度和高热稳定性。

纳米晶体材料是指由极细晶粒组成，特征维度尺寸在 1~100 纳米范围内的一类单相或多相固体材料。由于其极细小的晶粒和大量的界面密度及大量处于晶界和晶粒内的缺陷原子，纳米材料在物理化学性能上表现出与普通微米级多晶体材料巨大的差异，具有奇特的力学，电学，磁学，光学，

热学及化学等诸多方面的性能。

众所周知，对一种材料来讲，它的极限强度就是其理论剪切强度，即在没有任何缺陷的单晶体材料中获得的强度值，但是，对一种实际的材料来讲，往往它的强度要比理论预测的剪切强度低好几个量级，这是由于在实际的材料中在材料表面或材料内部或多或少都存在一定数量的缺陷（如位错）所致。如果在制备工艺中尽可能的减少（控制）缺陷数量，例如在超细纤维状的单位晶体（也叫做晶须）中获得的屈服强度就远高于普通多晶体的屈服强度，接近于理论剪切强度。

在工程应用上，为了强化材料过程采用细化晶粒法，这是一种利用大量存在的晶界在限制或钉扎位错运动来提高材料的强度，可由著名的 Hall-Petch 关系 ( $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ ) 来描述。然而这种强化效果并不是随着晶粒尺寸的减少而无限单调递增的，当晶粒尺寸减少到一定程度，尤其是达到纳米量级后，这种强化效应将不存在了。事实上，实验观察和计算机模拟工作都已经表明，当材料的晶粒细化到纳米量级或晶粒具有足够小的尺寸时，强化效果减弱或者消失，继而会出现软化效应。这实际是由于当晶粒尺寸足够小的时候，即已经接近点阵中位错间的平衡距离，也就是说晶粒内部仅可容纳少量（甚至没有）位错。这时候晶界运动的能力会大幅度提高（如晶界转动，滑动等），晶界运动会使导致材料的强度降低。因此，对于纳米材料来讲，为了进一步提高强度必须要同时限制阻碍位错运动和晶界运动。

例如，通过模拟计算可知纯铜的理论剪切强度在 0K 时可高达 2.65GPa，在 273K 时为 1.1GPa，也就是说，在室温附近，其最高剪切强度 ( $\tau_{\max}$ ) 约为 0.9~1.0 GPa，而普通粗晶体纯铜在室温下拉伸的屈服强度 ( $\sigma_y$ ) 仅为 0.035 GPa，这要比理论预测值低大约二个数量级，粗晶 Cu 的延伸率约为 60%。冷加工处理（冷轧态）后 Cu 材料的强度有所提高， $\sigma_y$  约为 250 MPa，也还远低于  $\tau_{\max}$ ，延伸率约为 8%。纳米 Cu 材料的屈服强度虽然较粗晶体 Cu 有了大幅度的提高，但距离理论剪切强度 ( $\tau_{\max}$ ) 仍然存在很大的差距。美国科学家 J. R. Weertman 等人(文献 1: Sanders, P.G., Eastman, J.A. & Weertman, J.R., Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium, *Acta Mater.* 45, 4019-4025 (1997)) 利用惰性气体冷凝法制备的晶粒尺寸约为 30nm 的纳米晶体铜材料，在室温拉伸时，其屈服强度可达 365MPa。R. Suryanarayana 教授等(文献 2: Suryanarayana, R. et al., Mechanical properties of nanocrystalline copper produced by solution-phase synthesis, *J. Mater. Res.* 11, 439-448 (1996)) 利用球磨法制备的纳米铜粉，再将该纳米铜粉提纯冷

压成型出后, 得到晶粒尺寸约为 26nm 的纳米铜的屈服强度约为 400 MPa, 这两种样品的延伸率都非常小约 1~2%。国内卢磊, 卢柯等人(专利申请号: 01114026.7)利用电解沉积技术同样制备出晶粒尺寸为 30 nm 的块体纳米铜材料, 表明该沉积态纳米铜样品具有小角晶界(这同传统的纳米材料所具有的大角晶界有所不同)其室温屈服强度为 119 MPa, 延伸率为 30%。如果将此沉积态纳米晶体铜样品在室温下轧制, 其样品的平均晶粒尺寸不变, 但晶粒与晶粒之间取向差增加, 且样品中位错密度增加, 这种具有相同晶粒尺寸不同微观结构的轧制态纳米晶体铜材料的屈服强度大幅度提高, 可达 425 MPa, 但延伸度下降仅为 1.4%。J. R. Weertman 等人(文献 3: Legros, M., Elliott, B.R., Rittner, M.N., Weertman, J.R. & Hemker, K.J., Microsample tensile testing of nanocrystalline metals, *Philos. Mag. A.* 80, 1017-1026(2000))利用微型纳米晶体铜试样( $<1\text{ mm}$ )拉伸时获得了高达 535 MPa 的屈服强度。从以上分析可以看出, 目前无论是采用加工硬化法还是细化晶粒法(纳米材料), 所得到的纯 Cu 材料的屈服强度同晶须的屈服强度或材料的理论剪切强度( $\tau_{\max}$ )都存在较大的差距。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种具有超高强度的纳米晶体铜材料及制备方法, 其屈服强度同晶须的屈服强度或材料的理论剪切强度接近, 性质优良。

为了实现上述目的, 本发明的技术方案如下:

超高强度纳米晶体铜材料, 其微观结构由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 取向相同的孪晶片层之间相互平行, 孪晶片层的厚度从几个纳米到 80 nm 不等, 其长度为 100~500 nm;

另外, 具有如下性质: 密度为  $8.93\pm 0.03\text{ g/cm}^3$ , 纯度为  $99.997\pm 0.02\text{ at}\%$ , 在室温条件下拉伸速率为  $6\times 10^{-3}\text{/s}$ , 其屈服强度可达  $700\pm 10\text{ MPa}$ , 延伸率为  $1.8\pm 0.5\%$ ; 所述亚微米晶粒尺寸为 300-5000 nm;

超高强度纳米晶体铜材料的制备方法:

利用电解沉积制备技术, 电解液选用电子纯级高纯铜  $\text{CuSO}_4$  溶液, 加配高纯度离子交换水或高纯度级蒸馏水, PH 值为 0.5~1.5, 阳极选用 99.99% 的纯铜板, 阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板或低碳钢板;

电解工艺参数: 脉冲电流密度为  $40\sim 100\text{ A/cm}^2$ , 采用脉冲方式电镀; 导通时间( $t_{\text{on}}$ )为 0.01~0.05s, 关闭时间( $t_{\text{off}}$ )为 1~3s, 阴极阳极极距为 50~150 mm, 阳极阴极面积比为 30~50: 1, 电解液温度为 15~30℃; 电解液采用电磁搅拌方式; 添加剂: 0.02~0.2ml/l 5~25%浓度的明胶水溶液, 0.2~1.0 ml/l

5~25%浓度的高纯 NaCl 水溶液。

本发明具有如下优点：

1. 具有优良的性质。本发明利用电解沉积技术中合理的工艺过程和工艺参数在脉冲电流的作用下，制备出具有纳米级孪晶片层结构的铜材料，该孪晶片层的厚度从几个纳米到 80 nm 不等，其长度大约为 100~500 nm，具有独特的微观结构；

本发明材料还具有非常高的室温屈服强度，可达到 710 MPa，该强度已远高于用传统方法制备的相当晶粒尺寸的纳米铜样品的屈服强度，且与铜晶须的屈服强度 800 MPa 接近，同时也接近了铜材料的理论计算机剪切强度（0.9~1.0GPa）

2. 应用性极强。由于本发明中纳米晶体铜材料具有特殊的纳米量级孪晶片层结构，使得材料具有非常高的强度，同时也具有非常高的热稳定性（因为孪晶界是一种非常稳定的界面结构）。因此，这种高强度高热稳定性的纳米晶体铜材料对迅速发展的计算机行业及无线通讯业及印刷业的发展具有重要价值。

3. 制备方法简单。本发明利用传统的电解沉积技术，只需改进工艺条件，控制适当的沉积参数即可获得这种具有纳米孪晶组织的高强度纳米铜材料。

#### 附图说明

图 1 为本发明电解沉积纳米晶体铜材料的形貌照片。

图 2 为本发明电解沉积纳米孪晶铜材料孪晶的 TEM 照片。

图 3 为本发明电解沉积纳米晶体铜材料孪晶的 HRTEM 照片。

图 4 为室温条件下，本发明纳米孪晶铜材料和其它传统方法制备的纳米晶体铜材料及粗晶铜材料的拉伸曲线。

#### 具体实施方式

下面结构附图和实施例详述本发明。

##### 实施例 1

1. 利用电解沉积技术制备薄片状纳米晶体 Cu 材料

电解沉积设备：单脉冲电解沉积设备

电解沉积所用电解液要求：电子纯级  $\text{CuSO}_4$  溶液，严格控制电解液中重金属杂质含量，配电解液所用水应为高纯度去离子水，电解液酸度为：PH=1。

阴，阳极要求：阳极为纯度高于 99.99% 的纯铜板，阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板。

2. 电解工艺参数：脉冲电流密度为  $50\text{A}/\text{cm}^2$ ，脉冲方式电镀；导通时间 ( $t_{\text{on}}$ ) 为  $0.02\text{s}$ ，关闭时间 ( $t_{\text{off}}$ ) 为  $2\text{s}$ ，阴极阳极极距为  $100\text{mm}$ ，阳极、阴极面积比为  $50:1$ ；电解温度为  $20^\circ\text{C}$ ，电解液采用电磁搅拌方式。

添加剂：明胶： $0.1\text{ml/l}$ （15% 浓度的明胶水溶液）；

高纯  $\text{NaCl}$ ： $0.6\text{ml/l}$ （15% 浓度的  $\text{NaCl}$  水溶液）。

制备出高纯度、高致密度、薄片状纳米晶体  $\text{Cu}$  材料（晶粒尺寸为  $20\text{nm}$ ， $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ），该纳米晶体  $\text{Cu}$  材料在室温（仅为  $0.22 T_m$ ， $T_m$  为材料的熔点温度）的屈服强度为  $702 \pm 5\text{MPa}$ 。

化学分析结果表明，沉积态纳米  $\text{Cu}$  样品的纯度为  $99.998\text{at}\%$ 。微量杂质化学成分含量如下表所示：

元素	微含量 (%)	元素	微含量 (%)
Bi	$<0.00003$	Sn	$<0.0001$
Sb	$0.00005$	Ag	$0.0002$
As	$0.0001$	Co	$0.00003$
Pb	$0.00005$	Zn	$0.00005$
Fe	$0.001$	Ni	$0.00005$

用 Archimedes 原理测量样品密度为  $8.93 \pm 0.03\text{g}/\text{cm}^3$ ，相当于多晶体纯  $\text{Cu}$  理论密度 ( $8.96\text{g}/\text{cm}^3$ ) 的  $99.7\%$ 。X-射线衍射结果表明电解沉积纳米晶体  $\text{Cu}$  的平均晶粒尺寸约为  $20\text{nm}$ ，样品中的微观应变非常小，几乎为  $0$ 。高分辨电子显微镜观察纳米晶体  $\text{Cu}$  材料由近于等轴的亚微米 ( $300\sim 5000\text{nm}$ ) 晶粒组成，在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构，相同取向的孪晶片层之间相互平行（图 1 所示）。孪晶片层的厚度从几个纳米到  $80\text{nm}$  不等，其长度大约为  $100\sim 500\text{nm}$ 。样品中的位错密度很小。大多数孪晶界面属于完整界面，也有一部分不全位错存在（图 2，3 所示）。

电解沉积纳米孪晶晶体铜的室温拉伸：图 4 所示为电解沉积纳米晶体  $\text{Cu}$  样品室温下的真应力-应变曲线，为了比较，图中同时给出了其他传统方法制备的纳米晶体铜材料及粗晶铜材料的拉伸曲线。从图中可以看出，当拉伸速率为  $6 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$  时，电解沉积孪晶纳米晶体  $\text{Cu}$  的屈服强度  $\sigma_{0.2}=702 \pm 5\text{Mpa}$ ，延伸率为  $1.8\%$ 。

#### 实施例 2

与实施例 1 不同之处在于：

1) 利用电解沉积技术制备薄片状纳米晶体 Cu 材料: 电解液用电子纯级高纯度硫酸铜  $\text{CuSO}_4$  溶液, 加配高纯度蒸馏水, 酸度为  $\text{PH}=0.5$ ; 阴、阳极: 阳极为纯度高于 99.99% 的纯铜板, 阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板, 阳极阴极面积比为 30: 1。

2) 添加剂: 5% 浓度的明胶水溶液 0.02 ml/l, 5% 浓度的高纯 NaCl 水溶液 0.2ml/l; 电解工艺参数: 脉冲电流密度为  $80\text{A}/\text{cm}^2$ , 导通时间( $t_{\text{on}}$ )为 0.05s, 关闭时间( $t_{\text{off}}$ )为 3s; 阴、阳极极距为 50mm, 电解液温度为  $15^\circ\text{C}$ ;

该工艺条件下同样可制备出高纯度、高致密度、薄片状孪晶纳米晶体 Cu 材料, X-射线衍射结果表明其平均晶粒尺寸约为 19 nm, ( $1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$ ), 该纳米晶体 Cu 材料在室温的屈服强度为 710 MPa; 透射电子显微镜观察该纳米晶体 Cu 材料也由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 孪晶片层的平均厚度约为 20 nm, 样品中的位错密度也很小。

### 实施例 3

与实施例 1 不同之处在于:

1) 利用电解沉积技术制备薄片状纳米晶体 Cu 材料: 电解液用电子纯级硫酸铜  $\text{CuSO}_4$  溶液, 加配高纯度蒸馏水, 酸度为  $\text{PH}=1.5$ ; 阴、阳极: 阳极为纯度高于 99.99% 的纯铜板, 阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的低碳钢板, 阳极阴极面积比为 40: 1。

2) 添加剂: 25% 浓度的明胶水溶液 0.15 ml/l, 25% 浓度的高纯 NaCl 水溶液 1.0ml/l; 电解工艺参数: 脉冲电流密度为  $40\text{A}/\text{cm}^2$ , 导通时间( $t_{\text{on}}$ )为 0.01s, 关闭时间( $t_{\text{off}}$ )为 1s; 阴、阳极极距为 150mm, 电解温度为  $25^\circ\text{C}$ ;

该工艺条件下也可制备出高纯度、高致密度、薄片状孪晶纳米晶体 Cu 材料。X-射线衍射结果表明其平均晶粒尺寸约为 25 nm, ( $1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$ ), 该纳米晶体 Cu 材料在室温的屈服强度为 690 MPa。透射电子显微镜观察该纳米晶体 Cu 材料也由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 孪晶片层的平均厚度约为 23 nm。样品中的位错密度也很小。

### 比较例 1

普通退火态粗晶体纯铜(晶粒尺寸约为  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) 在室温下拉伸, 其断裂极限强度  $\sigma_{\text{ms}} \leq 200\text{ MPa}$ , 屈服强度  $\sigma_y \leq 35\text{ MPa}$ , 延伸率  $\delta \leq 60\%$ 。冷轧后的普通粗晶体纯铜的断裂强度和屈服强度分别可提高到 290MPa 和 250MPa, 其延伸率约为 8%。因此, 对于普通粗晶体纯铜(无论是退火态还是冷轧态)其极限屈服强度往往小于 250 MPa。



#### 比较例 2

美国科学家 R. Suryanarayana 等人利用机械合金化技术制备的纳米晶体 Cu 粉末, 经提纯后加压成型, 制备成块体的纳米晶体 Cu 样品 (晶粒尺寸为 26 nm)。拉伸状态下该样品的屈服强度可以达到 400 MPa。

#### 比较例 3

美国科学家 J. Weertman 等人利用惰性气体冷凝法以及高真空 ( $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Pa) 原位加压技术 (压力通常为 1~5 GPa), 制备出平均晶粒尺寸在 22~110 nm 的固体纳米晶体铜材料, 样品的密度约为理论密度的 96%, 且样品中微观应变较大。室温静态拉伸实验结果表明, 该纳米晶体铜材料的强度较普通粗晶体铜材料有较大幅度的提高, 其断裂强度可高达 415 MPa~480 MPa, 屈服强度可达到 300 MPa~360 MPa。样品的强度与样品的制备工艺及平均晶粒尺寸有关系, 如晶粒尺寸越细小, 其强度越高, 晶粒尺寸越粗大, 其强度较低, 并且塑性随晶粒尺寸的减小而减小。当晶粒尺寸减小到 22 nm 时, 屈服强度达到最高值 (360 MPa), 晶粒尺寸继续减小, 屈服强度也降低了。

#### 比较例 4

美国科学家 J. Weertman 等人利用惰性气体冷凝法制备出纳米粉末, 将该粉末在 150℃ 加压成型 (压力通常为 1.4 GPa), 制备出平均晶粒尺寸在 26 nm 的固体纳米晶体铜材料, 样品的密度为理论密度的 99%。在非常小的样品 (样品整个长度约为 3 mm, 拉伸段的横截面积为  $200 \times 200 \mu\text{m}$ ) 中拉伸性能结果表明该样品具有较高的屈服强度, 可达 535 MPa。但是这种在小样品中得到的力学性能结果很难代表宏观样品的力学性能结果。

#### 比较例 5

国内卢磊, 卢柯等人利用电解沉积技术制备出晶粒尺寸为 30 nm 的块体纳米铜材料, 表明该沉积态纳米铜样品具有小角晶界 (这同传统的纳米材料所具有的大角晶界有所不同) 其室温屈服强度为 119 MPa, 延伸率为 30%。如果将此沉积态纳米晶体铜样品在室温下轧制, 其样品的平均晶粒尺寸不变, 但晶粒与晶粒之间取向差增加, 且样品中位错密度增加, 这种具有相同晶粒尺寸不同微观结构的轧制态纳米晶体铜材料的屈服强度大幅度提高, 可达 425 MPa, 但延伸率下降仅为 1.4%。

# 说明书附图

---

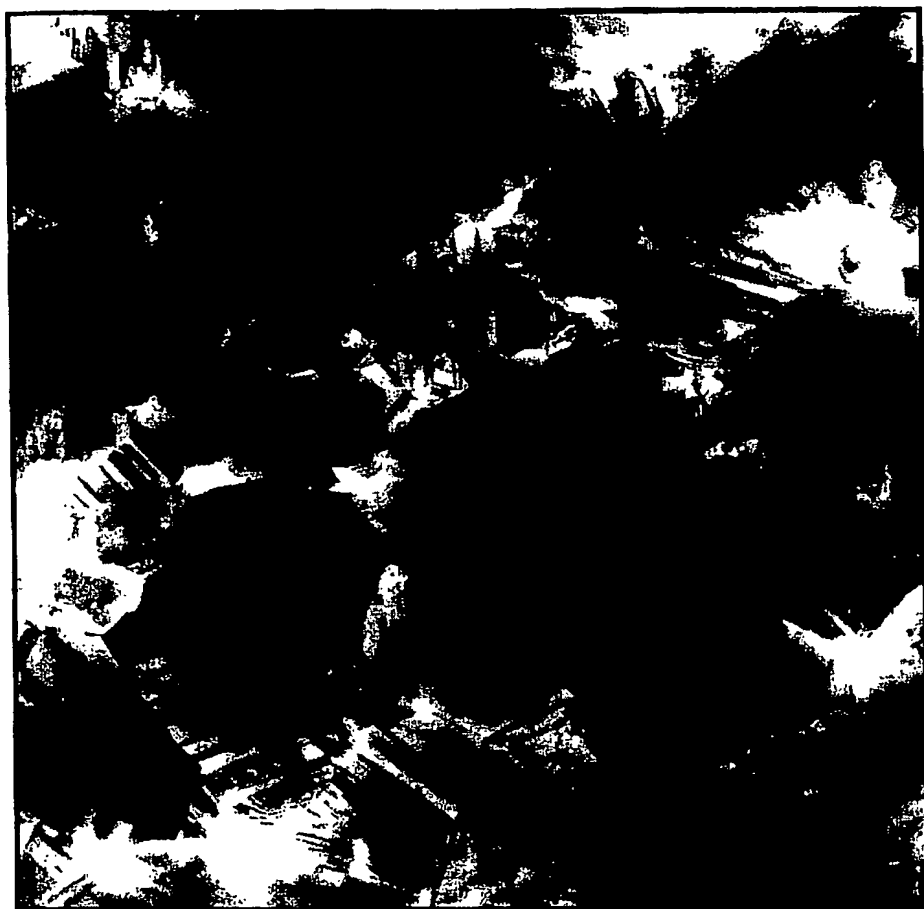


图1



图2

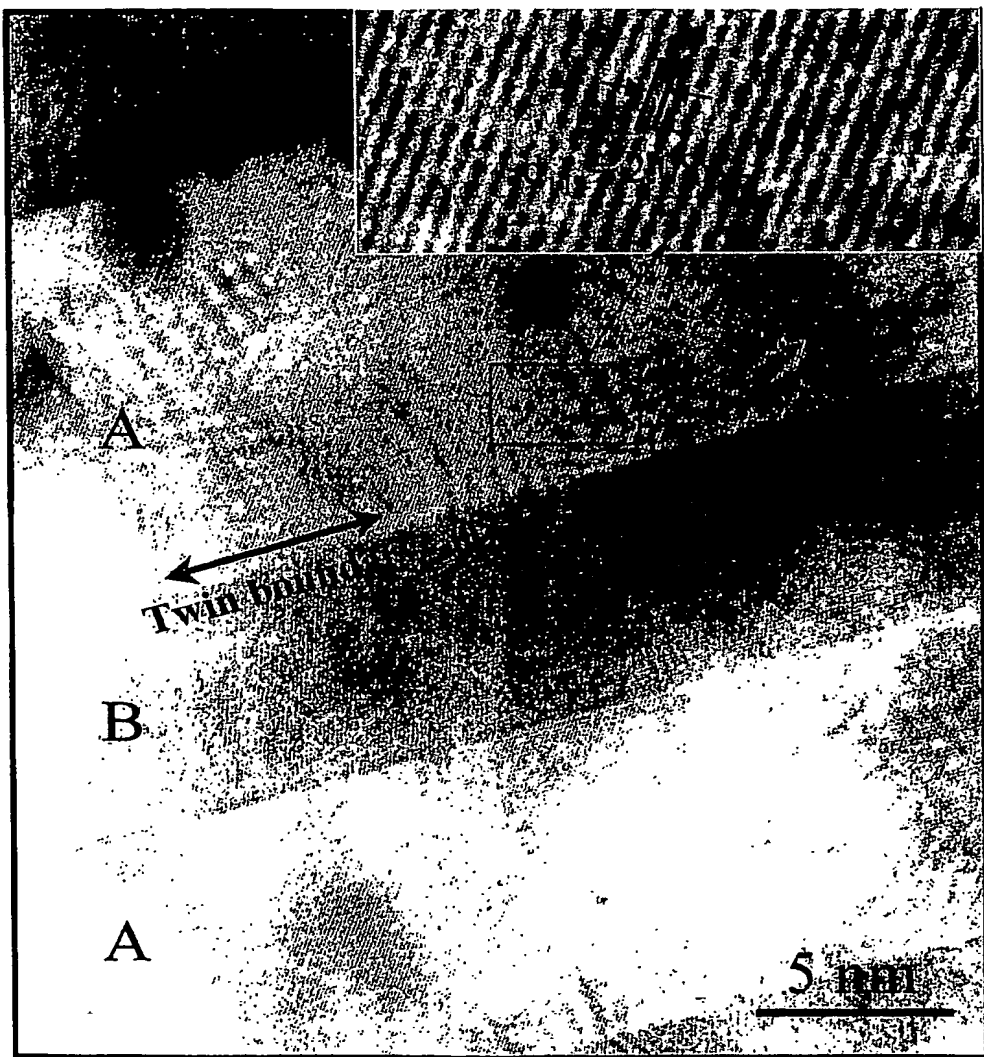


图3

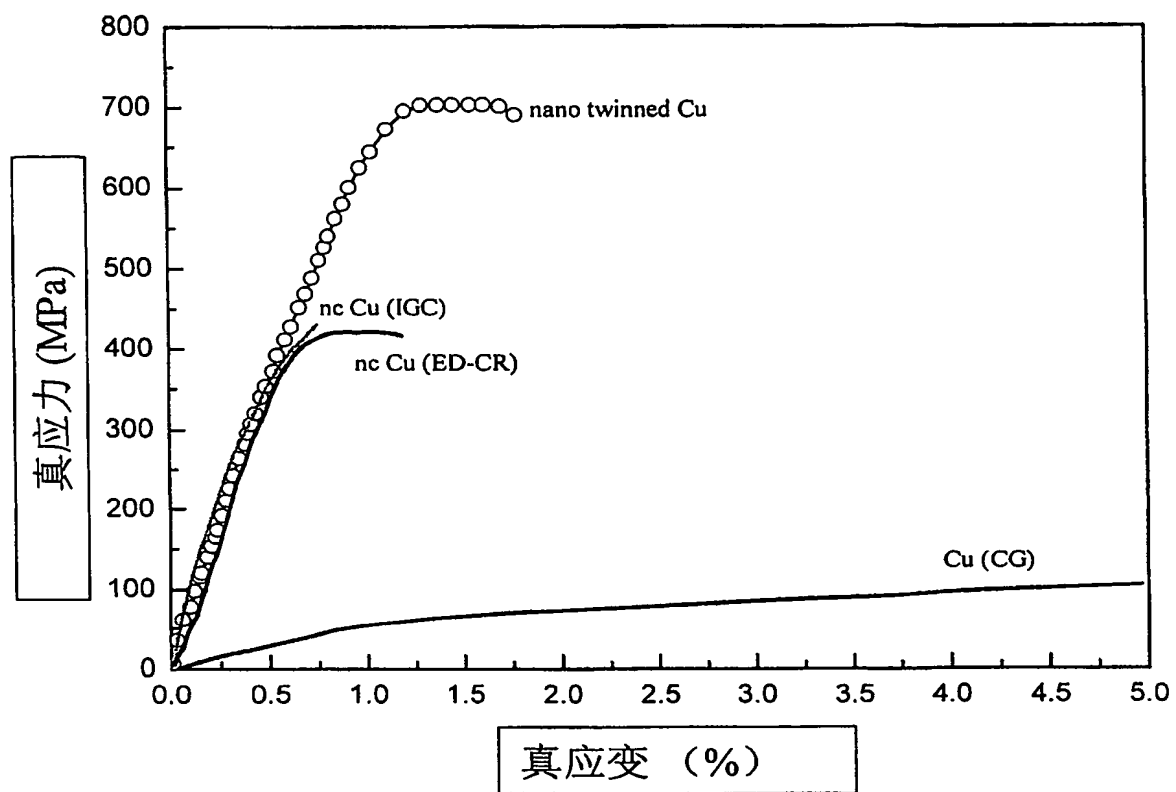


图 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**